

УДК 542.97

*О.Н. Логинова, Б.П. Шипунов, О.Г. Сичкарёва, Н.В. Сафронова***Влияние электромагнитного поля высокой частоты на кинетику разложения пероксида водорода при каталитическом воздействии ионов кобальта и меди***O.N. Loginova, B.P. Shipunov, O.G. Sichkareva, N.V. Safronova***The Influence of the High-Frequency Electromagnetic Field on Kinetics of Hydrogen Peroxide Decomposition under the Action of Cobalt and Copper Ions**

Изучена каталитическая активность иона Co (II) Cu(II) на реакцию разложения пероксида водорода под действием высокочастотного электромагнитного поля мощностью 1 Вт в диапазоне 30–160 МГц. Установлено, что скорость исследуемой реакции существенно зависит от частоты налагаемого поля. Выдвинуто предположение, что изменение скорости указанной реакции при электромагнитном воздействии связано с изменением скорости обмена лигандами в данном комплексном ионе.

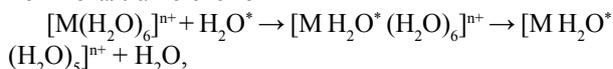
**Ключевые слова:** электромагнитное поле, кинетика реакций, каталитическая активность.

Известно, что разложение пероксида водорода ускоряется катализаторами. К катализаторам, способствующим разложению пероксида, принадлежит большинство элементов и ионов четвертого периода системы Д.И. Менделеева. Каталитическая активность элементов связана с наличием незаполненной d-электронной оболочки. В водном растворе ионы Co(II)-3d<sup>7</sup>, Cu(II)-3d<sup>9</sup> находятся в виде гексааквакомплексов типа [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup>. По данным Р.Е. Конника [1, р. 15], константы скорости обмена k внутрисферной воды, протекающего по схеме M(H<sub>2</sub>O)<sup>n+</sup> + H<sub>2</sub>O = M(H<sub>2</sub>O)<sup>n+</sup> + H<sub>2</sub>O\*, для различных ионов при 26 °С равны следующим величинам (нижний предел k, с<sup>-1</sup>): Mn<sup>2+</sup>(2·10<sup>7</sup>), Cu<sup>2+</sup>(3·10<sup>6</sup>), Co<sup>2+</sup>(3·10<sup>5</sup>), Ni<sup>2+</sup>(3·10<sup>4</sup>), Fe<sup>3+</sup>(2·10<sup>4</sup>), Cr<sup>3+</sup>(17–58 ч). Как видно, константы скорости обмена воды для аквакомплексов металлов изменяются от десятитысячной до десятиллионной доли секунды. Что касается иона хрома (III), то комплекс очень стабилен. Кинетическая лабильность комплексного иона является функцией количества d-электронов, иона металла-комплексообразователя. Известно, например, что комплексные ионы, содержащие элементы с d<sup>1</sup>-, d<sup>2</sup>-, d<sup>5</sup>-, d<sup>7</sup>-, d<sup>9</sup>-оболочками, кинетически лабильны (Ti(III), V(III), Mn(II), Co(II), Cu(II) соответственно), в то время как с d<sup>3</sup>- и d<sup>6</sup>-оболочками (Cr(III) и Co(III)) – кинетически инертны. Влияние кинетической лабильности гидратированного иона на кинетическую активность заключается в разнице механизма обмена внутрисферной воды. По данным Л. Оргела [2, с. 78], в лабильных комплексах процесс

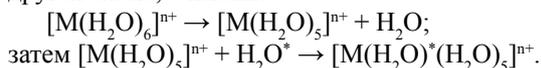
This research is devoted to the study of catalytic activity of cobalt and copper ions in the reaction of hydrogen peroxide decomposition under the action of the high-frequency electromagnetic field 1 Wt powered within 30–160 MHz. It has been stated that speed of the reaction substantially depends on the frequency of the imposed field. Our supposition is that the speed change of the indicated reaction under electromagnetic influence is related to the change in the speed of ligand exchange in the complex ion.

**Key words:** electromagnetic field, kinetics of reaction, catalytic activity.

обмена воды происходит через семикоординационный ион металла по схеме



в то время как для инертных комплексов существует другая схема, а именно:



Понятно, что если переход от шестикоординационного иона к пятикоординационному резко замедляет процесс обмена лигандов, то маловероятно наличие в растворе иона металла, не связанного с лигандом. Отсюда можно сделать вывод, что каталитическую активность в водном растворе проявляет не свободный ион металла (M<sup>n+</sup>), а его лабильный или инертный аквакомплекс [M(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>n+</sup>. Учитывая, что среднеинтегральное время преобразования аквакомплексов составляет 10<sup>-7</sup>...10<sup>-6</sup> с, можно ожидать, что единичные акты обмена могут находиться в частотном диапазоне десятков и даже сотен мегагерц для иона, окруженного молекулами воды.

Целью работы явилось изучение влияния электромагнитного поля диапазона 30...200 МГц, мощностью около 1Вт на каталитическую активность ионов Co(II), Cu(II). Данная реакция выбрана в качестве объекта исследования, так как активные частицы – гидроксил-ионы и протоны являются составляющими координационной сетки центрального иона металла и принимают непосредственное участие в реакции [3, с. 618; 4, с. 1143–1145].

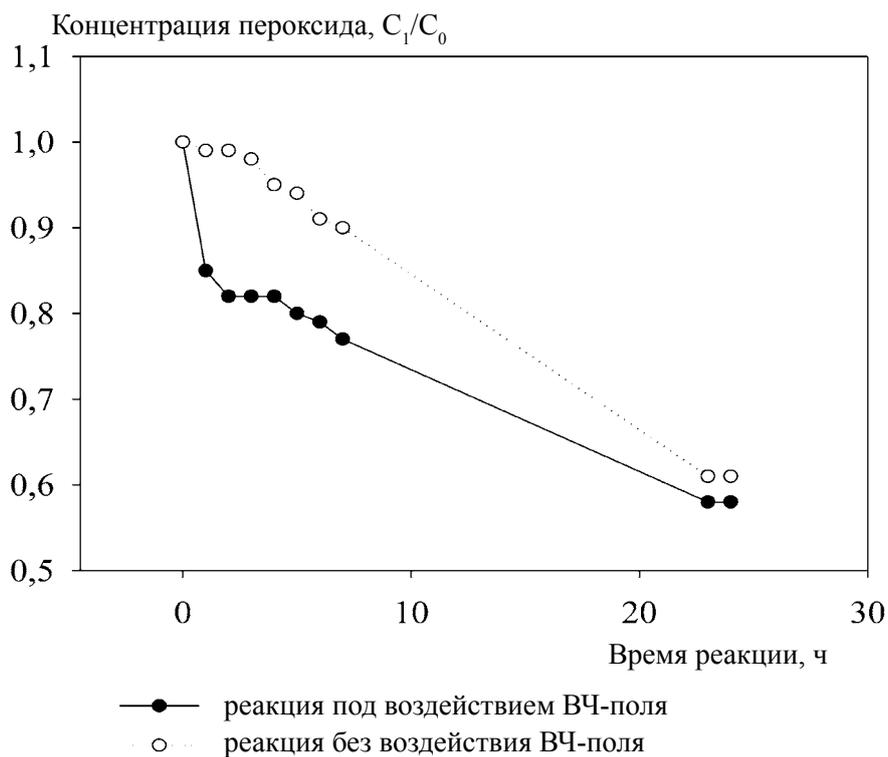


Рис. 1. Кинетические кривые разложения пероксида водорода в присутствии солей меди без и при воздействии поля частотой 160 МГц

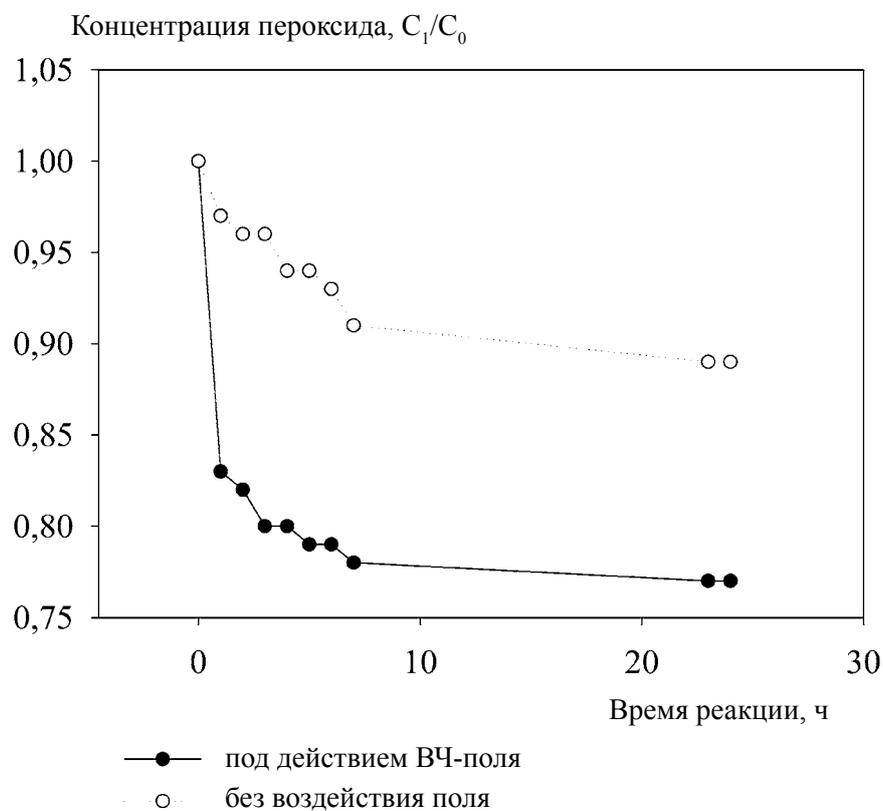


Рис. 2. Кинетические кривые разложения пероксида водорода в присутствии солей кобальта без и при воздействии поля частотой 160 МГц

Для точной количественной оценки определения проводили при одинаковом pH. В ходе эксперимента готовили два одинаковых исходных раствора. Для этого к 25 мл 0,1 М раствора  $H_2O_2$  добавляли 1 мл 0,01 М раствора соответствующего нитрата. Один раствор оставляли в качестве контрольного, второй подвергали облучению ВЧ-полем определенной частоты. Влияние высокочастотного поля на кинетику процесса изучали с помощью генератора ГЗ-19А с диапазоном частот 30–200 МГц. Схема ВЧ-ячейки, в которой происходило воздействие ВЧ-поля на исследуемый раствор, описана в работе [5, р. 794–799]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ионы  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$  оказывают заметное влияние на разложение пероксида водорода. В присутствии аквакомплексов этих ионов изучены скорости разложения пероксида без и при воздействии ВЧ-поля. Для этого в самом начале эксперимента и через каждый час после его начала в течение 6...8 ч в контрольном и облученном растворах неразложившийся пероксид водорода титровали раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты. Затем облучение прекращали и растворы анализировали спустя 22...25 ч. На основании этих данных строили зависимость объема титранта от времени. На рисунках 1 и 2 показаны типичные кинетические кривые разложения пероксида.

Известно, что реакция разложения пероксида водорода относится к первому порядку, поэтому константу скорости разложения рассчитывали по формуле

$$K = 1/t \ln C_0/C_t$$

где  $C_0$  – начальная концентрация пероксида водорода;

$C_t$  – концентрация разложившегося пероксида водорода;

$T$  – текущее время, час.

$k$  – константа скорости реакции, час.<sup>-1</sup>

Для нивелирования ошибок, вызванных нестабильностью исходных реагентов, дальнейшему анализу подвергались относительные значения констант скоростей ( $k$ ), равные отношению среднего значения константы скорости реакции под действием поля ( $k_1$ ) к таковому значению без его влияния ( $k_2$ ). На рисунке 3 представлена зависимость относительной константы скорости разложения пероксида водорода в присутствии ионов  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$  от частоты налагаемого поля. Из этих данных видно, что изменение скорости процесса происходит при воздействии поля на всех изученных частотах (30, 60, 90, 100, 110, 160 МГц). Скорость реакции заметно возросла по сравнению с исходной величиной без ВЧ-воздействия для  $Co(II)$  на частотах 30, 90, 160 МГц. Константа скорости процесса увеличилась более чем в 4 раза.

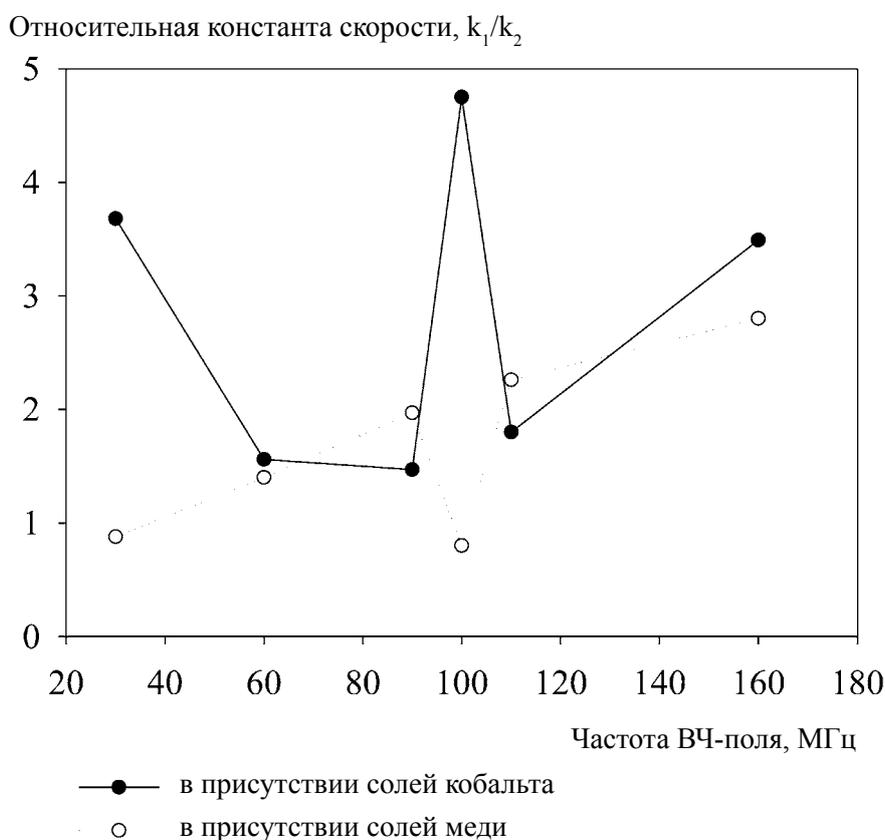
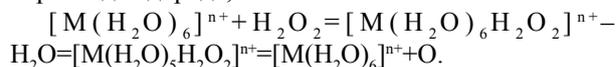


Рис. 3. Частотная зависимость относительной константы скорости реакции разложения пероксида водорода от частоты налагаемого поля

На остальных частотах в диапазоне 30...160 МГц можно выделить участок частотой 60, 100, 110 МГц, на котором наблюдается увеличение константы скорости примерно в 1,5–2,5 раза. В присутствии ионов Cu(II) наибольшее увеличение константы скорости отмечается на частоте поля 160 МГц (в 2,5 раза). На частотах в диапазоне 30–160 МГц выделяется участок (60, 90, 110 МГц) с последовательным увеличением константы скорости разложения пероксида водорода, который не попадает в интервал относительной погрешности измерений (15%). Уменьшение константы скорости фиксировалось на частотах 30 и 100 МГц. Как видно из этих же данных, в изучаемых условиях каталитическая активность ионов металлов по разложению пероксида водорода уменьшается в паре Co(II) > Cu(II) на частотах 30–160 МГц. Заметна существенная разница как в каталитической активности ионов меди и кобальта, так и в отклике каждой из этих систем на воздействие поля. Если в случае ионов меди увеличение составляет максимум 2,8 раза, то в случае с кобальтом – почти в 5 раз. Вполне возможно, что это объясняется меньшим радиусом ионов кобальта по сравнению с ионами меди [6, с. 14], вследствие чего

комплекс кобальта подвергается более сильному возмущению под действием ВЧ-поля и в свою очередь возмущает близлежащие молекулы воды, облегчая присоединение и последующий распад пероксида. Разложению пероксида водорода предшествует образование промежуточного комплексного соединения, в котором одно из координационных мест занимает пероксид водорода, по схеме



Басоло и Пирсон [7, с. 221] пишут о геометрическом строении промежуточных продуктов и о связи этого строения с природой продуктов в реакциях замещения. Они считают, что соединение с координационным числом 7 может представлять собой пентагональную бипирамиду либо октаэдр, в котором седьмая присоединенная группа находится на одной из граней. Обе конфигурации стехиометрически эквивалентны. Ввиду того, что кинетические данные сами по себе не позволяют решать вопрос о механизме реакций замещения, можно полагать, что ВЧ-поле влияет на скорость обмена лигандами в данном комплексном ионе.

### Библиографический список

1. Connick R.E. Advances in the chemistry of the coordin. compounds // Proceedings of VI International conference on coordin. Chemistry. – N.Y., 1961.
2. Оргел Л. Введение в химию переходных металлов. – М., 1964.
3. Самойлов О.Я. Структура воды и водных растворов электролитов // Журнал физической химии. – 1957. – Т. XXXI, вып. 3.
4. Емец Б.Г. Замедленная релаксация водных растворов, подвергнутых электромагнитному воздействию // Журнал физической химии. – 1977. – Т. 71, №6.
5. Stas I.E., Ivonina T.S., Shipunov B.P. The stripping voltammetry in high frequency electromagnetic field // Electroanalysis. – 2005. – V. 17, n. 5.
6. Ефимов Е.А., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П. Свойства неорганических соединений : справочник. – Л., 1983.
7. Басоло Ф., Пирсон Р.Г. Механизмы неорганических реакций. – М., 1971.